

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-129624

(43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/308

C01D 1/28

C30B 29/06

C30B 33/10

(21)Application number : 08-218503

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1996

(72)Inventor : NAKANO MASAMI  
UCHIYAMA ISAO  
AJITO TOSHIO  
KUDO HIDEO

(30)Priority

Priority number : 07220350

Priority date : 29.08.1995

Priority country : JP

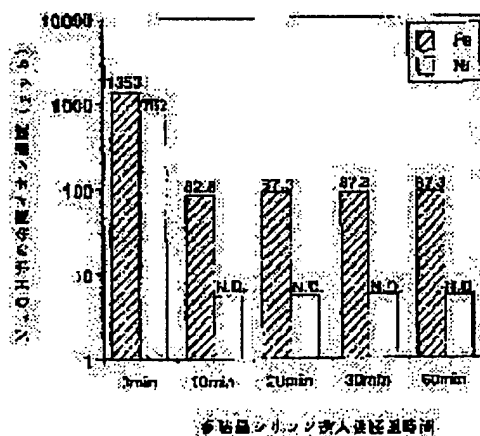
## (54) ALKALI SOLUTION PURIFYING METHOD AND SEMICONDUCTOR WAFER ETCHING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently nonionize the metal impurities in an alkali solution, especially metal ions, at low cost by a method wherein metal silicon and/or a silicon compound is dissolved into an alkali solution, and the metal ions are nonionized by the reaction product generated at that time.

**SOLUTION:** Metal silicon and/or a silicon compound is dissolved into an alkali solution and the metal ions in the alkali solution is nonionized using the reaction product generated in the above-mentioned dissolution. For example, granulated polycrystalline silicon of semiconductor grade are put in a sodium hydroxide solution (45%, 20 liters, 80° C). The sodium hydroxide solution is sampled by 10ml before introduction, 10 minutes after introduction, 20 minutes after introduction, 30 minutes after introduction and 60 minutes after introduction, the solution is diluted forty-five times, and the concentration of iron ions and nickel ions is analyzed using an ion-chromatograph method.

The result of this analysis is indicated in the diagram, and the iron ions and nickel ions are decreased excellently or they are non-ionized.



**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1] A purification method of an alkali solution deionizing a metal ion in an alkali solution with a resultant by which dissolves metal silicon and/or a silicon compound into an alkali solution, and it is generated at this time.

[Claim 2] A purification method of the alkali solution according to claim 1 that said metal silicon is characterized by being polycrystalline silicon and/or single crystal silicon.

[Claim 3] A purification method of the alkali solution according to claim 1, wherein said silicon compounds are silica and/or silicate.

[Claim 4] A purification method of the alkali solution according to claim 1 or 2, wherein a dissolved amount of said metal silicon is 0.2g/l. or more.

[Claim 5] A purification method of the alkali solution according to claim 1 or 3, wherein a dissolved amount of Si contained in said silicon compound is not less than 5g/l.

[Claim 6] A purification method of an alkali solution deionizing a metal ion in an alkali solution by dissolving hydrogen gas into an alkali solution.

[Claim 7] A purification method of an alkali solution of claim 1-6, wherein said alkali solution is sodium hydroxide or a potassium hydroxide solution given in any 1 paragraph.

[Claim 8] A purification method of an alkali solution of claim 1-7, wherein said metal ions are a copper ion and/or nickel ion given in any 1 paragraph.

[Claim 9] An etching method of a semiconductor wafer etching a semiconductor wafer using an alkali solution which performed purification processing of an alkali solution and received this purification processing by deionizing a metal ion in an alkali solution.

[Claim 10] An etching method of the semiconductor wafer according to claim 9 performing purification processing of said alkali solution by the purification method of an alkali solution of claim 1-8 given in any 1 paragraph.

[Claim 11] An etching method of a semiconductor wafer etching a semiconductor wafer using an alkali solution which performed a solvent wiping removal of a metal ion in an alkali solution, and received this metal ion solvent wiping removal.

[Claim 12] An etching method of the semiconductor wafer according to claim 11 performing a solvent wiping removal of said metal ion with ion-exchange resin.

[Claim 13] An etching method of the semiconductor wafer according to claim 12, wherein said ion-exchange resin is chelating resin.

[Claim 14] An etching method of a semiconductor wafer of claim 9-13, wherein said alkali solution is sodium hydroxide or a potassium hydroxide solution given in any 1 paragraph.

[Claim 15] An etching method of a semiconductor wafer of claim 9-14, wherein said metal ions are a copper ion and/or nickel ion given in any 1 paragraph.

[Claim 16] An etching method of a semiconductor wafer of claim 9-15 using an alkali solution which set said metallic ion concentration to 50 ppb or less given in any 1 paragraph.

[Claim 17] An etching method of a semiconductor wafer of claim 9-16, wherein said semiconductor wafer is a semiconductor silicon wafer given in any 1 paragraph.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention, It is related with the etching method of the semiconductor wafer which made it possible to etch without degrading the quality of a semiconductor wafer using the purification method of the alkali solution from which the metal impurity ion in an alkali solution is deionized or removed effectively, and its purified alkali solution.

[0002]

[Related Art] The slice step which the manufacturing method of a semiconductor wafer slices the monocrystal ingot which was able to be pulled up with the crystal pulling apparatus, and generally obtains a thin disc-like wafer, The camfering process of cutting off the periphery edge part the corners in order to prevent the crack and chip of a wafer which were obtained by this slice step, The lapping process which wraps the wafer cuted off the corners and flattens this, It has an etching process which removes processing distortion which remains to the wafer cuted off the corners and wrapped, a polishing process which grinds the etched wafer surface, and a washing process which removes the abrasive soap which washed the ground wafer and adhered to this, and a foreign matter.

[0003] By the way, there are acid etching which uses acid etching liquid, such as mixed acid (the mixed liquor of fluoric acid, nitric acid, and acetic acid is used), and alkali etching using alkali etching liquid, such as a sodium hydroxide solution, in the etching process in said etching process.

[0004] According to the above-mentioned acid etching, there was a problem of it having been difficult for an etch rate to etch a wafer uniformly quickly therefore, and worsening the display flatness of a wafer. Therefore, these days, since uniform etching can be performed even if an etch rate is slow, many alkali etching (a sodium hydroxide solution, a potassium hydroxide solution, an alkyl ammonium hydroxide solution, etc. are used) which does not worsen the display flatness of a wafer is used.

[0005] In the alkali etching of the above-mentioned semiconductor wafer, the industrial use alkali solution of high marketing of metal impurity concentration is used as it is. Although it cannot be overemphasized that many metal impurities are contained in the alkali solution of an industrial use grade generally used, even if it is an alkali solution of the grade for electronic industry used for etching of a semiconductor wafer, the actual condition is that the metal impurity of tens of ppb - number ppm is included.

[0006] Although nickel, chromium, iron, and copper are raised as a metal impurity contained in this alkali solution, many nickel, chromium, and iron which are a stainless material currently used by the manufacturing process of the alkali solution are contained especially.

[0007] When a semiconductor wafer was conventionally etched using the alkali solution having contained these metal impurities, it was thought that these metal impurities were polluting only the wafer surface. Therefore, it was the common sense of this industry by performing acid cleaning after that that it is judged that the metal impurity adhering to a wafer surface is fully removed, therefore there is no influence also for wafer quality in which existence of the metal impurity in an alkali etching solution is especially serious.

[0008] This invention persons are continuing the research between many years about the alkali etching process. According to the latest this invention persons' result of research, are contrary to the above-mentioned common sense of this industry, a thing with a surprising metal ion of some [ , such as copper, nickel, etc. which exist in an alkali etching solution, ] metal impurities - the inside of alkali etching -- the inside of a wafer -- it being deeply alike, and, [ spread and ] Wafer quality was made to deteriorate and the fact of reducing remarkably the characteristic of the semiconductor device formed with this wafer became clear.

[0009] It is possible to use the alkali solution of a high grade as a measure for preventing degradation of the wafer quality resulting from an alkali etching solution which was described above. However, the thing of a high grade is only an alkali solution of the very expensive grade for analysis in a commercial alkali solution, and using this as industrial use does not balance at all in cost.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The result of having inquired wholeheartedly this invention persons solving the problem of the above-mentioned conventional technology, It finds out that the impurity metal ion which exists in an alkali solution can be deionized by an easy technique, When a semiconductor wafer is etched using the alkali solution which furthermore performed deionization of this metal ion, or removal of the metal ion, the fact that degradation of wafer quality is not caused even if the metal impurity exists physically and that it should wonder is found out, and this invention is completed.

[0011] This invention The metal impurity in an alkali solution, Especially a metal ion. Deionizing very efficiently by low cost. It aims at providing the etching method of the semiconductor wafer which made it possible to etch without degrading the quality of a semiconductor wafer using the purification method of the alkali solution made possible, and this purified alkali solution.

[0012]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an aforementioned problem, the 1st mode of a purification method of an alkali solution of this invention, Metal silicon and/or a silicon compound are dissolved into an alkali solution, and a metal ion in an alkali solution is deionized with a resultant of hydrogen or silicate etc. by which it is generated at this time.

[0013] As the above-mentioned metal silicon, polycrystalline silicon and single crystal silicon can be mentioned, these may be used independently, and it can mix and they can also be used.

[0014] As the above-mentioned silicon compound, silica and silicate can be mentioned, and these may also be independent or may be used by whichever of the mixed state.

[0015] As for these metal silicon and silicon compounds, it is preferred to use a high grade thing in the range which balances in cost.

[0016] As long as an effect of this invention is attained as for a dissolved amount of the above-mentioned metal silicon, there is no special limitation, but it is suitable in 0.2g/l. or more. When there are too few these dissolved amounts, achievement of an effect of this invention becomes less enough, and if there are too many dissolved amounts, it is disadvantageous also from an economic viewpoint.

[0017] As long as an effect of this invention is attained as for a dissolved amount of the above-mentioned silicon compound, there is no special limitation, but weight of Si contained is preferred in not less than 5g/l. When there are too few these dissolved amounts, achievement of an effect of this invention becomes less enough, and if there are too many dissolved amounts, it is disadvantageous also from an economic viewpoint.

[0018] The 2nd mode of a purification method of an alkali solution of this invention is deionized by returning a metal ion in an ant potash solution by dissolving hydrogen gas into an alkali solution.

[0019] By deionizing a metal ion in an alkali solution, the 1st mode of an etching method of a semiconductor wafer of this invention performs purification processing of an alkali solution, and etches a semiconductor wafer using an alkali solution which received this purification processing.

[0020] What is necessary is for various modes of a purification method of the alkali solution just to perform as purification processing of the above-mentioned alkali solution.

[0021]The 2nd mode of an etching method of a semiconductor wafer of this invention performs a solvent wiping removal of a metal ion in an alkali solution, and etches a semiconductor wafer using an alkali solution which received this metal ion solvent wiping removal.

[0022]Ion-exchange resin can perform a solvent wiping removal of the above-mentioned metal ion, and chelating resin is used especially suitably.

[0023]Although there is no limitation special also about an alkali solution used in this invention, a sodium hydroxide solution or a potassium hydroxide solution widely used as an alkali etching solution of a semiconductor wafer can be raised from the former.

[0024]As impurity metal ion in an alkali solution made deionization or applicable to removal in this invention, although there are nickel ion, a copper ion, chromium ions, iron ion, etc., Among these, it is important from a viewpoint of quality of a semiconductor wafer to deionize or remove large nickel ion and a copper ion of especially a diffusion rate in inside of a silicon crystal.

[0025]It is preferably preferred for metallic ion concentration in an alkali solution used for etching of a semiconductor wafer of this invention to restrict [ of 50 ppb or less / of 20 ppb or less ] to 10 ppb or less still more preferably, and an effect of this invention is attained more by fitness by such concentration control.

[0026]Purification of an alkali solution as used in the field of this invention means deionizing or removing impurity metal ion in an alkali solution. If it does not exist in the state of a metal ion even if an impurity metal exists in the state of a solid physically in an alkali solution, it is in a purification state as used in the field of this invention. That is, even if a solid impurity metal exists in an alkali solution, unless it exists as impurity metal ion, quality degradation of a wafer by etching of a semiconductor wafer is not generated. If a semiconductor wafer is etched using this alkali solution when [ this ] a solid impurity metal does not exist at all but exists as a metal ion state in an alkali solution on the contrary, degradation of wafer quality will be caused.

[0027]That is, a thing for which it found out that this invention influenced greatly quality degradation of a semiconductor wafer according [ existence of impurity metal ion in \*\* alkali solution ] to alkali etching, \*\* A method very simple as the technique of purification, such as deionization of a metal ion in an alkali solution, was found out, \*\* If a semiconductor wafer is etched with this purified alkali solution, it is realized according to three invention results of finding-out-that degradation of wafer quality did not occur \*\*.

[0028]

[Example]The example of this invention is raised to below and it explains to it still more concretely.

[0029]Example 1: The high grade-ized sodium hydroxide solution of the sodium hydroxide solution by polycrystalline silicon (45%) 20 l. and the polycrystalline silicon 200g with a semiconductor grade granular 80 \*\* are thrown in, It sampled 10 ml of sodium hydroxide solutions at a time 10 minutes before an injection, after an injection, and 20 minutes, 30 minutes, and 60 minutes afterward, and diluted 45 times, and the concentration of iron ion and nickel ion was analyzed with ion chromatography. The result was shown in drawing 1. Iron ion and nickel ion were reduced so that clearly from drawing 1, but it turned out that especially nickel ion is reduced or deionized good. N.D. is a cable address meaning below a detection limit among a figure.

[0030]Example 2: The high grade-ized sodium hydroxide solution of the sodium hydroxide solution by single crystal silicon (45%) Ten single crystal silicon wafers of 200mm phi are thrown into 20 l. and 80 \*\*, It sampled 10 ml of sodium hydroxide solutions at a time before an injection, after [ of an injection ] 10 minutes, and 20 minutes, 30 minutes, 40 minutes, and 60 minutes afterward, and diluted 45 times, and the concentration of iron ion and nickel ion was analyzed with ion chromatography. The result was shown in drawing 2. Iron ion and nickel ion were reduced so that clearly from drawing 2, but it turned out that especially nickel ion is reduced or deionized good.

[0031]Example 3: The high grade-ized sodium hydroxide solution of the sodium hydroxide solution by polycrystalline silicon (45%) The polycrystalline silicon which threw in 20 l. and 200g of polycrystalline silicon with a semiconductor grade granular 80 \*\*, sampled 10 ml of sodium

hydroxide solutions at a time, and threw them in 1 minute before an injection and after the injection was collected. The sodium hydroxide solution was diluted 45 times and analyzed with ion chromatography. Polycrystalline silicon measured weight and computed the dissolved amount. The above-mentioned experiment was conducted on 3 minutes, 5 minutes, and 10 minutes, respectively. The result was shown in drawing 3. It turned out that the nickel ion content in a sodium hydroxide solution decreases rapidly only by dissolving a small quantity of polycrystalline silicon so that clearly from drawing 3.

[0032]Example 4: Silica was dissolved in the high grade-ized sodium hydroxide solution (45% 2 a liter, 25 \*\*) of the sodium hydroxide solution by silica 1% of the weight, and it sampled 10 ml of sodium hydroxide solutions at a time, they were diluted 45 times, and were analyzed with ion chromatography. The result was shown in drawing 4 as compared with silica dissolution before. It turned out that nickel ion concentration and iron ion concentration fall substantially by addition of silica so that clearly from the result of drawing 4.

[0033]Example 5: The high grade-ized sodium hydroxide solution of the sodium hydroxide solution by silicate (45%) 2 Each concentration addition of the sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) was carried out at a liter and 25 \*\*, and it sampled 10 ml of sodium hydroxide solutions at a time, respectively, diluted 45 times, and analyzed with ion chromatography. The result was shown in drawing 5. It turned out that nickel ion concentration falls greatly as the silicate ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) ion concentration in a sodium hydroxide solution went up by addition of silicate so that clearly from the result of drawing 5.

[0034]Example 6: The high grade-ized sodium hydroxide solution of the sodium hydroxide solution by hydrogen gas (45%) 20 It is hydrogen gas to a liter and 80 \*\* 0.5 It blew in by a part for liter/, sampled 10 ml of sodium hydroxide solutions at a time before an experiment and 20 hours afterward, respectively, and diluted 45 times, and the concentration of iron ion and nickel ion was analyzed with ion chromatography. The result was shown in drawing 6. Iron ion and nickel ion were reduced so that clearly from drawing 6, but it turned out that especially nickel ion is removed good.

[0035]Example 7: The etching sodium hydroxide solution by the sodium hydroxide solution purified by injection of polycrystalline silicon (45%) 20 l. and 200g of polycrystalline silicon with a semiconductor grade granular 80 \*\* are thrown in, and it is 1. The wafer after time neglect was etched and the quantity of contaminant of the wafer was investigated. The experimental condition is as follows.

[0036]an experimental condition sample CZ P type <100> 0.005 - 0.010 omega-cm 200mm phi lap wafer alkali etching sodium hydroxide solution (45% solution.) For the temperature of 80 \*\*, and 10 minutes, a polycrystalline silicon solution rinsing (25 \*\* and 3 between parts) chloride hydrogen-peroxide-solution washing (80 \*\* and 3 between parts) rinsing (25 \*\* 3 between parts) dry (81.5 \*\* [ by IPA steam ], and 1 between parts) experiment tub (all are common) size (mm) (a 36 mass percent hydrochloric acid aqueous solution and 30 mass percent hydrogen peroxide solution are used) 280x280 x300H capacity [ ] -- 20 liter construction material presentation [ of a quartz chloride hydrogen peroxide solution ]: -- hydrochloric acid aqueous solution: -- hydrogen-peroxide-solution: -- water =1:1:10 (volume ratio),

[0037]Evaluation of the wafer etched by the above-mentioned conditions was performed as follows. After performing sandblast treatment on one side of the wafer and performing thermal oxidation by 600 \*\*, the vapor phase cracking of the oxidizing film of the field which performed sandblast treatment was carried out with the fluoric acid steam, these was collected by the drop containing fluoric acid, and it analyzed by the ICP-MS (inductively coupled plasma source mass spectrometry) method.

[0038]The result was shown in drawing 7 with the result at the time of etching with the sodium hydroxide solution which did not throw in polycrystalline silicon. It has checked that the nickel concentration on the wafer etched with the sodium hydroxide solution after the polycrystalline silicon dissolution was falling substantially so that clearly from drawing 7.

[0039]Example 8: The etching sodium hydroxide solution by the sodium hydroxide solution purified by injection of single crystal silicon (45%) 200g of silicon wafers (single crystal silicon)

were thrown into 20 l. and 80 \*\*, the wafer after 60-minute neglect was etched on the same conditions as Example 7, and the quantity of contaminant of the wafer was investigated like Example 7. The result was shown in drawing 8 as compared with silicon wafer dissolution before. It turned out that the nickel concentration on the wafer etched with the sodium hydroxide solution after the silicon wafer dissolution is falling substantially so that clearly from drawing 8. [0040] Example 9: 200g of silica was supplied to the etching sodium hydroxide solution (45%, 20 l., 80 \*\*) by the sodium hydroxide purified by silica injection, the wafer after 60-minute neglect was etched on the same conditions as Example 7, and the quantity of contaminant of the wafer was investigated like Example 7. The result was shown in drawing 9 as compared with silica dissolution before. It turned out that the nickel concentration on the wafer etched with the sodium hydroxide solution after the silica dissolution is falling substantially so that clearly from drawing 9.

[0041] Example 10: The etching sodium hydroxide solution by the sodium hydroxide solution purified by the dissolution of silicate (45%) 2 Each concentration addition of the sodium silicate ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) was carried out, the wafer was etched into a liter and 25 \*\* on the same conditions as Example 7, respectively, and the quantity of contaminant of the wafer was investigated like Example 7. The result was shown in drawing 10. It has checked that the nickel concentration on the wafer etched as the dissolved amount of silicate became large and silicate ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) ion concentration went up so that clearly from drawing 10 fell substantially.

[0042] Example 11: High-grade-izing of a sodium hydroxide solution and the etching sodium hydroxide solution (45%) by ion-exchange resin It circulates through 20 l. of 25 \*\* through the column of ion-exchange resin (trade name of IRC-718 and chelating resin by ORGANO CORP.) (a part for circulating load/of 2 l.), It sampled 10 ml of sodium hydroxide solutions at a time, respectively before an experiment and circulation 30 minutes, 60 minutes, and 24 hours afterward, and diluted 45 times, and the concentration of iron ion and nickel ion was analyzed with ion chromatography.

[0043] The result was shown in drawing 11. Iron ion and nickel ion were reduced so that clearly from drawing 11, but it turned out that especially nickel ion is removed good. When the wafer was etched on the same conditions as Example 7 using this purified sodium hydroxide solution and the quantity of contaminant of the wafer was investigated like Example 7, it checked that the nickel concentration on a wafer was falling substantially.

[0044] Example 12: Correspondence sample CZ P type <100> of nickel [ on the wafer by which alkali etching was carried out ], Cu, Fe-concentration, and concentration in sodium hydroxide solution 0.005 - 0.010 omega-cm 200mm phi lap wafer [0045] Experimental condition alkali etching sodium hydroxide solution (for 45% solution, temperature [ of 80 \*\* ], and 10 minutes) rinsing (25 \*\* and 3 between parts) chloride hydrogen-peroxide-solution washing (80 \*\* and 3 between parts) rinsing (25 \*\* and 3 between parts) dry (81.5 \*\* [ by IPA steam ], and 1 between parts) experiment tub (all are common)

size (mm) (a 36 mass percent hydrochloric acid aqueous solution and 30 mass percent hydrogen peroxide solution are used) 280x280 x300H capacity [ ] -- 20 liter construction material presentation [ of a quartz chloride hydrogen peroxide solution ]: -- hydrochloric acid aqueous solution: -- hydrogen-peroxide-solution: -- water =1:1:10 (volume ratio),

[0046] Measurement of the metal impurity concentration on a wafer : Sandblast treatment is performed on one side of a wafer, 600 After performing thermal oxidation by \*\*, the vapor phase cracking of the oxidizing film of the field which performed sandblast treatment was carried out with the fluoric acid steam, these was collected by the drop containing fluoric acid, and it analyzed by the ICP-MS (inductively coupled plasma source mass spectrometry) method.

[0047] Measurement of the metallic ion concentration in a hydroxylation NATORIMU solution: 10 ml of hydroxylation NATORIMU solutions were sampled before wafer processing, and it diluted 45 times, and analyzed with ion chromatography. They are drawing 12 (Ni concentration) and drawing 13 (Cu concentration) about each above-mentioned measurement result. And drawing 14 (Fe concentration) It was shown. It became clear that the metal concentration on a wafer

also increased with the increase in the metallic ion concentration in a hydroxylation NATORIMU solution, and especially nickel and Cu increased rapidly so that clearly from drawing 12 -14.

[0048]When the metal concentration in a sodium hydroxide solution was set to 10 ppb or less, it checked also stopping the metal on a wafer, and almost existing. As metal concentration in a sodium hydroxide solution permitted, when it was 50 ppb or less, it has checked that the metallic contamination on a wafer did not become large so much, either, but it checked that it is still more desirable if it is 20 ppb or less, and it was also the most desirable if it is 10 ppb or less.

[0049]

[Effect of the Invention]As stated above, according to the purification method of the alkali solution of this invention, there is an advantage substantially reduced by low cost by operation with easy metal ions (nickel, iron, copper, etc.) in an alkali solution. The amount of metallic contamination by etching of a semiconductor wafer is substantially reduced by performing etching by the alkali solution in which metallic ion concentration fell according to the etching method of the semiconductor wafer of this invention, There is also no degradation of wafer quality and the effect that degradation of the characteristic of a semiconductor device is also lost is attained.

---

[Translation done.]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-129624

(43)公開日 平成9年(1997)5月16日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/308			H 0 1 L 21/308	B
C 0 1 D 1/28			C 0 1 D 1/28	A
C 3 0 B 29/06			C 3 0 B 29/06	B
33/10			33/10	

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-218503

(22)出願日 平成8年(1996)8月20日

(31)優先権主張番号 特願平7-220350

(32)優先日 平7(1995)8月29日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 中野 正己

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(72)発明者 内山 勇雄

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

(74)代理人 弁理士 石原 昭二

最終頁に続く

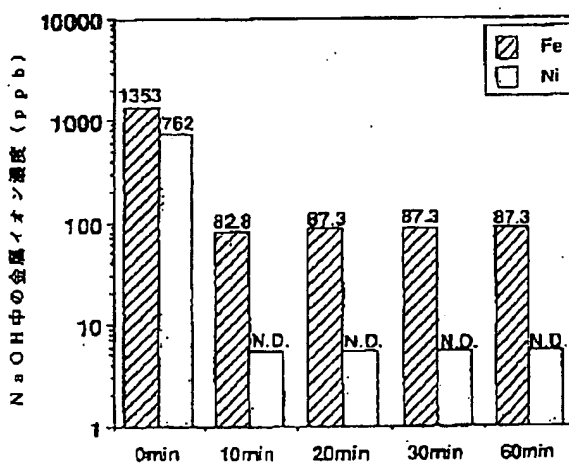
(54)【発明の名称】 アルカリ溶液の純化方法及び半導体ウェーハのエッチ

ング方法

## (57)【要約】

【課題】 アルカリ溶液中の金属不純物、特に金属イオンを低コストで極めて効率よく非イオン化することを可能としたアルカリ溶液の純化方法ならびにこの純化されたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハの品質を劣化させることなくエッチングを行なうことを可能とした半導体ウェーハのエッチング方法を提供する。

【解決手段】 金属シリコン及び／又はシリコン化合物をアルカリ溶液中に溶解し、このとき発生する反応生成物によりアルカリ溶液中の金属イオンを非イオン化する。



多結晶シリコン投入後経過時間

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属シリコン及び／又はシリコン化合物をアルカリ溶液中に溶解し、このとき発生する反応生成物によりアルカリ溶液中の金属イオンを非イオン化することを特徴とするアルカリ溶液の純化方法。

【請求項2】 前記金属シリコンが、多結晶シリコン及び／又は単結晶シリコンであることを特徴とする請求項1記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項3】 前記シリコン化合物がシリカ及び／又はシリケートであることを特徴とする請求項1記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項4】 前記金属シリコンの溶解量が0.2g／リットル以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項5】 前記シリコン化合物中に含まれるSiの溶解量が5g／リットル以上であることを特徴とする請求項1又は3記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項6】 水素ガスをアルカリ溶液中に溶解することによってアルカリ溶液中の金属イオンを非イオン化することを特徴とするアルカリ溶液の純化方法。

【請求項7】 前記アルカリ溶液が水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム溶液であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項8】 前記金属イオンが銅イオン及び／又はニッケルイオンであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項9】 アルカリ溶液中の金属イオンを非イオン化することによりアルカリ溶液の純化処理を行ない、この純化処理を受けたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハをエッチングすることを特徴とする半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項10】 前記アルカリ溶液の純化処理を請求項1～8のいずれか1項記載のアルカリ溶液の純化方法によって行なうことを特徴とする請求項9記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項11】 アルカリ溶液中の金属イオンの除去処理を行ない、この金属イオン除去処理を受けたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハをエッチングすることを特徴とする半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項12】 前記金属イオンの除去処理を、イオン交換樹脂によって行なうことを特徴とする請求項11記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項13】 前記イオン交換樹脂がキレート樹脂であることを特徴とする請求項12記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項14】 前記アルカリ溶液が水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム溶液であることを特徴とする請求項9～13のいずれか1項記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項15】 前記金属イオンが銅イオン及び／又は

ニッケルイオンであることを特徴とする請求項9～14のいずれか1項記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項16】 前記金属イオン濃度を50ppb以下としたアルカリ溶液を用いることを特徴とする請求項9～15のいずれか1項記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項17】 前記半導体ウェーハが半導体シリコンウェーハであることを特徴とする請求項9～16のいずれか1項記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ溶液中の金属不純物イオンを効果的に非イオン化または除去するアルカリ溶液の純化方法及びその純化されたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハの品質を劣化させることなくエッチングを行なうことを可能とした半導体ウェーハのエッチング方法に関する。

## 【0002】

【関連技術】一般に、半導体ウェーハの製造方法は、単結晶引上装置によって引き上げられた単結晶インゴットをスライスして薄円板状のウェーハを得るスライス工程と、該スライス工程によって得られたウェーハの割れや欠けを防ぐためにその外周エッジ部を面取りする面取り工程と、面取りされたウェーハをラッピングしてこれを平面化するラッピング工程と、面取り及びラッピングされたウェーハに残留する加工歪を除去するエッチング工程と、エッチングされたウェーハ面を研磨する研磨工程と、研磨されたウェーハを洗浄してこれに付着した研磨剤や異物を除去する洗浄工程とを有している。

【0003】ところで、前記エッチング工程でのエッチング処理には、混酸（フッ酸、硝酸、酢酸の混合液を使用）等の酸エッチング液を用いる酸エッチングと、水酸化ナトリウム溶液等のアルカリエッチング液を用いるアルカリエッチングとがある。

【0004】上記酸エッチングによれば、エッチング速度が速くそのためウェーハを均一にエッチングすることが難しく、ウェーハの平坦度を悪化させるという問題があった。そのため最近では、エッチング速度が遅くても均一なエッチングができるため、ウェーハの平坦度を悪化させないアルカリエッチング（水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、アルキル水酸化アンモニウム溶液等を使用）が多く用いられている。

【0005】上記した半導体ウェーハのアルカリエッチングにおいては、金属不純物濃度の高い市販の工業用アルカリ溶液がそのまま用いられている。一般に用いられる工業用グレードのアルカリ溶液に金属不純物が多く含まれていることはいうまでもないが、半導体ウェーハのエッチングに用いられる電子工業用グレードのアルカリ溶液であっても数十ppb～数ppmの金属不純物を含んで

いるのが現状である。

【0006】このアルカリ溶液に含まれる金属不純物としてはニッケル、クロム、鉄、銅があげられるが、アルカリ溶液の製造工程で使われているステンレスの材料であるニッケル、クロム、鉄が特に多く含まれている。

【0007】従来は、これらの金属不純物を含んだアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハのエッチングを行った場合、これらの金属不純物はウェーハ表面のみを汚染していると考えられていた。そのため、その後に酸洗浄を行うことにより、ウェーハ表面に付着した金属不純物は十分に除去されると判断され、したがって、アルカリエッチング溶液中の金属不純物の存在はウェーハ品質にも特に重大な影響はないというのが当業界の常識であった。

【0008】本発明者らはアルカリエッチング工程について長年の間研究を続けている。最近の本発明者らの研究成果によれば、上記した当業界の常識に反し、アルカリエッチング溶液中に存在する銅、ニッケル等の一部の金属不純物の金属イオンは驚くべきことにアルカリエッチング中にウェーハ内部深くに拡散し、ウェーハ品質を劣化せしめ、該ウェーハによって形成された半導体デバイスの特性を著しく低下させるという事実が明らかとなった。

【0009】上記したようなアルカリエッチング溶液に起因するウェーハ品質の劣化を防ぐための対策としては高純度のアルカリ溶液を用いることが考えられる。しかし、市販のアルカリ溶液で高純度のものは、極めて高価な分析用グレードのアルカリ溶液だけであり、これを工業用として用いることはコスト的に全く見合わないものであった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記した従来技術の問題点を解決すべく、鋭意研究を行った結果、アルカリ溶液中に存在する不純物金属イオンを簡単な手法で非イオン化できることを見出し、さらにこの金属イオンの非イオン化又は金属イオンの除去を行なったアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハのエッチングを行なった場合、物理的に金属不純物が存在していてもウェーハ品質の劣化が惹起されないという驚嘆すべき事実を見出し本発明を完成したものである。

【0011】本発明は、アルカリ溶液中の金属不純物、特に金属イオンを低コストで極めて効率よく非イオン化することを可能としたアルカリ溶液の純化方法ならびにこの純化されたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハの品質を劣化させることなくエッチングを行なうことを可能とした半導体ウェーハのエッチング方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のアルカリ溶液の純化方法の第1の態様は、

金属シリコン及び／又はシリコン化合物をアルカリ溶液中に溶解し、このとき発生する水素またはシリケート等の反応生成物によりアルカリ溶液中の金属イオンを非イオン化することを特徴とする。

【0013】上記金属シリコンとしては、多結晶シリコン及び単結晶シリコンを挙げることができ、これらは単独で用いてもよいし、混合して用いることもできる。

【0014】上記シリコン化合物としては、シリカ及びシリケートを挙げることができ、これらも単独又は混合状態のどちらで用いてもよい。

【0015】なお、これらの金属シリコン及びシリコン化合物はコスト的に見合う範囲で高純度なものを使用するのが好ましい。

【0016】上記金属シリコンの溶解量は本発明の効果が達成される限り特別の限定はないが、0.2g/リットル以上が好適である。この溶解量が少なすぎると本発明の効果が達成が充分でなくなり、溶解量が多すぎると経済的観点からも不利である。

【0017】また、上記シリコン化合物の溶解量は本発明の効果が達成される限り特別の限定はないが、含まれるSiの重量が5g/リットル以上が好適である。この溶解量が少なすぎると本発明の効果が達成が充分でなくなり、溶解量が多すぎると経済的観点からも不利である。

【0018】本発明のアルカリ溶液の純化方法の第2の態様は、水素ガスをアルカリ溶液中に溶解することによってアルカリ溶液中の金属イオンを還元することにより非イオン化することを特徴とする。

【0019】本発明の半導体ウェーハのエッチング方法の第1の態様は、アルカリ溶液中の金属イオンを非イオン化することによりアルカリ溶液の純化処理を行ない、この純化処理を受けたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハをエッチングすることを特徴とする。

【0020】上記アルカリ溶液の純化処理としては、前記したアルカリ溶液の純化方法の各種態様によって行なえばよい。

【0021】本発明の半導体ウェーハのエッチング方法の第2の態様は、アルカリ溶液中の金属イオンの除去処理を行ない、この金属イオン除去処理を受けたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハをエッチングすることを特徴とする。

【0022】上記金属イオンの除去処理は、イオン交換樹脂によって行なうことができ、特に、キレート樹脂が好適に用いられる。

【0023】本発明において用いられるアルカリ溶液についても特別の限定はないが、従来から半導体ウェーハのアルカリエッチング溶液として広く用いられている水酸化ナトリウム溶液又は水酸化カリウム溶液をあげることができる。

【0024】本発明において非イオン化又は除去対象と

10

20

30

40

50

されるアルカリ溶液中の不純物金属イオンとしては、ニッケルイオン、銅イオン、クロムイオン、鉄イオン等があるが、このうち特にシリコン結晶中での拡散速度の大きいニッケルイオン及び銅イオンを非イオン化又は除去するのが半導体ウェーハの品質の観点から重要である。

【0025】本発明の半導体ウェーハのエッチングに用いられるアルカリ溶液中の金属イオン濃度は、50ppb以下、好ましくは20ppb以下、さらに好ましくは10ppb以下に制限するのが好適であり、このような濃度制限により、本発明の効果がより良好に達成される。

【0026】本発明でいうアルカリ溶液の純化とは、アルカリ溶液中の不純物金属イオンを非イオン化又は除去することを意味するものである。アルカリ溶液中に不純物金属が物理的に又は固体の状態が存在していても、金属イオン状態で存在しなければ、本発明でいう純化状態である。即ち、アルカリ溶液中に固体の不純物金属が存在していても、不純物金属イオンとして存在しない限り、半導体ウェーハのエッチングによるウェーハの品質劣化は発生しない。この反対に、アルカリ溶液中に固体の不純物金属が全く存在せず、金属イオン状態として存在する場合には、このアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハのエッチングを行うと、ウェーハ品質の劣化が引き起こされてしまうのである。

【0027】つまり、本発明は、①アルカリ溶液中の不純物金属イオンの存在がアルカリエッチングによる半導体ウェーハの品質劣化に大きく影響することを見出したこと、②アルカリ溶液中の金属イオンの非イオン化等の純化の手法として極めて簡便な方法を見出したこと、③この純化したアルカリ溶液によって半導体ウェーハのエッチングを行うと、ウェーハ品質の劣化が発生しないことを見出したこと、の3つの発明的成果によって成り立っている。

【0028】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげてさらに具体的に説明する。

【0029】実施例1：多結晶シリコンによる水酸化ナトリウム溶液の高純度化

水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80℃)に半導体グレードの粒状の多結晶シリコン200gを投入し、投入前、投入10分後、20分後、30分後、60分後に水酸化ナトリウム溶液を10mlずつサンプリングし、45倍に希釈し、鉄イオン及びニッケルイオンの濃度をイオンクロマトグラフ法により分析した。その結果を図1に示した。図1から明らかなように鉄イオン、ニッケルイオン共に低減するが特にニッケルイオンは良好に低減または非イオン化されることがわかった。なお、図中、N. D. は検出限界以下を意味する略号である。

【0030】実施例2：単結晶シリコンによる水酸化ナトリウム溶液の高純度化

水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80℃)に200

mmφの単結晶シリコンウェーハ10枚を投入し、投入前、投入10分後、20分後、30分後、40分後、60分後に水酸化ナトリウム溶液を10mlずつサンプリングし、45倍に希釈し、鉄イオン及びニッケルイオンの濃度をイオンクロマトグラフ法により分析した。その結果を図2に示した。図2から明らかなように鉄イオン、ニッケルイオン共に低減するが特にニッケルイオンは良好に低減または非イオン化されることがわかった。

【0031】実施例3：多結晶シリコンによる水酸化ナトリウム溶液の高純度化

水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80℃)に半導体グレードの粒状の多結晶シリコンを200g投入し、投入前、投入1分後に水酸化ナトリウム溶液を10mlずつサンプリングし、また投入した多結晶シリコンを回収した。水酸化ナトリウム溶液は45倍に希釈しイオンクロマトグラフ法により分析した。多結晶シリコンは重量を測定し、溶解量を算出した。上記の実験を3分、5分、10分についてそれぞれ行った。その結果を図3に示した。図3から明らかなように多結晶シリコンの少量を溶解するだけで水酸化ナトリウム溶液中のニッケルイオン量が急激に減少することがわかった。

【0032】実施例4：シリカによる水酸化ナトリウム溶液の高純度化

水酸化ナトリウム溶液(45%、2リットル、25℃)にシリカを1重量%溶解し、水酸化ナトリウム溶液を10mlずつサンプリングし、45倍に希釈し、イオンクロマトグラフ法により分析した。その結果をシリカ溶解前と比較して図4に示した。図4の結果から明かなごとく、シリカの添加によってニッケルイオン濃度及び鉄イオン濃度が大幅に低下することがわかった。

【0033】実施例5：シリケートによる水酸化ナトリウム溶液の高純度化

水酸化ナトリウム溶液(45%、2リットル、25℃)にソジウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )を各濃度添加し、それぞれ水酸化ナトリウム溶液を10mlずつサンプリングし、45倍に希釈し、イオンクロマトグラフ法により分析した。その結果を図5に示した。図5の結果から明かなごとく、シリケートの添加によって水酸化ナトリウム溶液中のシリケート( $\text{SiO}_3^{2-}$ )イオン濃度が上につれニッケルイオン濃度が大きく低下することがわかった。

【0034】実施例6：水素ガスによる水酸化ナトリウム溶液の高純度化

水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80℃)に水素ガスを0.5リットル/分で吹き込み、実験前及び20時間後にそれぞれ水酸化ナトリウム溶液を10mlずつサンプリングし、45倍に希釈し、鉄イオン及びニッケルイオンの濃度をイオンクロマトグラフ法により分析した。その結果を図6に示した。図6から明らかなように鉄イオン、ニッケルイオン共に低減するが特にニッケルイオンは良好に除去されることがわかった。

【0035】実施例7：多結晶シリコンの投入により純化した水酸化ナトリウム溶液によるエッチング

水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80℃)に半導体グレードの粒状の多結晶シリコンを200g投入し、1時間放置後ウェーハをエッチングしウェーハの汚染量を調べた。実験条件は以下の通りである。

【0036】実験条件

サンプル CZ P 型<100>0.005~0.010 Ω-cm 200mm φラップウェーハ

アルカリエッチング

水酸化ナトリウム溶液(45% 水溶液、温度80℃、10分間、多結晶シリコン溶解液)

水洗(25℃、3分間)

塩酸過酸化水素水洗浄(80℃、3分間)

水洗(25℃、3分間)

乾燥(IPA蒸気による、81.5℃、1分間)

実験槽(いずれも共通)

大きさ(mm) 280×280×300H

容量 20リットル

材質 石英

塩酸過酸化水素溶液の組成：塩酸水溶液：過酸化水素水：水=1：1：10(体積比)、(塩酸水溶液36重量パーセント、過酸化水素水30重量パーセントを使用)

【0037】上記条件によりエッチングしたウェーハの評価は次のように行なった。ウェーハの片面にサンドブラスト処理を行い、600℃で熱酸化を行った後サンドブラスト処理を行った面の熱酸化膜をフッ酸蒸気で気相分解し、これをフッ酸を含む液滴で回収し、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析)法により分析した。

【0038】その結果を多結晶シリコンを投入しなかった水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合の結果とともに図7に示した。図7から明らかなように、多結晶シリコン溶解後の水酸化ナトリウム溶液によってエッチングしたウェーハ上のニッケル濃度は大幅に低下していることが確認できた。

【0039】実施例8：単結晶シリコンの投入により純化した水酸化ナトリウム溶液によるエッチング

水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80℃)にシリコンウェーハ(単結晶シリコン)を200g投入し、60分放置後ウェーハを実施例7と同様の条件でエッチングしウェーハの汚染量を実施例7と同様に調べた。その結果をシリコンウェーハ溶解前と比較して図8に示した。図8から明らかなように、シリコンウェーハ溶解後の水酸化ナトリウム溶液によってエッチングしたウェーハ上のニッケル濃度は大幅に低下していることがわかった。

【0040】実施例9：シリカ投入により純化した水酸化ナトリウムによるエッチング

水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80℃)にシリカを200g投入し、60分放置後ウェーハを実施例7と同様

の条件でエッチングしウェーハの汚染量を実施例7と同様に調べた。その結果をシリカ溶解前と比較して図9に示した。図9から明らかなように、シリカ溶解後の水酸化ナトリウム溶液によってエッチングしたウェーハ上のニッケル濃度は大幅に低下していることがわかった。

【0041】実施例10：シリケートの溶解により純化した水酸化ナトリウム溶液によるエッチング

水酸化ナトリウム溶液(45%、2リットル、25℃)にソジウムシリケート( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )を各濃度添加し、それぞれウェーハを実施例7と同様の条件でエッチングしウェーハの汚染量を実施例7と同様に調べた。その結果を図10に示した。図10から明らかなように、シリケートの溶解量が大きくなり、シリケート( $\text{SiO}_3^{2-}$ )イオン濃度が上るにしたがってエッチングしたウェーハ上のニッケル濃度は大幅に低下することが確認できた。

【0042】実施例11：イオン交換樹脂による水酸化ナトリウム溶液の高純度化及びエッチング

水酸化ナトリウム溶液(45%、25℃)20リットルをイオン交換樹脂(IRC-718、オルガノ株式会社製キレート樹脂の商品名)のカラムを通して循環(循環量2リットル/分)し、実験前、循環30分、60分、24時間後にそれぞれ水酸化ナトリウム溶液を10mlずつサンプリングし、45倍に希釈し、鉄イオン及びニッケルイオンの濃度をイオンクロマトグラフ法により分析した。

【0043】その結果を図11に示した。図11から明らかなように鉄イオン、ニッケルイオン共に低減するが特にニッケルイオンは良好に除去されることがわかった。この純化した水酸化ナトリウム溶液を用いて実施例7と同様の条件でウェーハのエッチングを行ない、ウェーハの汚染量を実施例7と同様に調べたところウェーハ上のニッケル濃度は大幅に低下していることを確認した。

【0044】実施例12：アルカリエッチングされたウェーハ上のNi, Cu, Fe濃度と水酸化ナトリウム溶液中の濃度の対応

サンプル CZ P 型<100>0.005~0.010 Ω-cm 200mm φラップウェーハ

【0045】実験条件

アルカリエッチング

水酸化ナトリウム溶液(45% 水溶液、温度80℃、10分間)

水洗(25℃、3分間)

塩酸過酸化水素水洗浄(80℃、3分間)

水洗(25℃、3分間)

乾燥(IPA蒸気による81.5℃、1分間)

実験槽(いずれも共通)

大きさ(mm) 280×280×300H

容量 20リットル

材質 石英

塩酸過酸化水素溶液の組成：塩酸水溶液：過酸化水素

水：水＝1：1：10（体積比）、（塩酸水溶液36重量パーセント、過酸化水素水30重量パーセントを使用）

【0046】ウェーハ上の金属不純物濃度の測定：ウェーハの片面にサンドブラスト処理を行い、600℃で熱酸化を行った後サンドブラスト処理を行った面の熱酸化膜をフッ酸蒸気で気相分解し、これをフッ酸を含む液滴で回収し、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析）法により分析した。

【0047】水酸化ナトリウム溶液中の金属イオン濃度の測定：ウェーハ処理前に水酸化ナトリウム溶液を10mlサンプリングし、45倍に希釈し、イオンクロマトグラフ法により分析した。上記した各測定結果を図12（Ni濃度）、図13（Cu濃度）及び図14（Fe濃度）に示した。図12～14から明らかなごとく、水酸化ナトリウム溶液中の金属イオン濃度の増加とともにウェーハ上の金属濃度も増大し、特にNi及びCuは急激に増大することが判明した。

【0048】また、水酸化ナトリウム溶液中の金属濃度が10ppb以下になれば、ウェーハ上の金属もほとんど存在しなくなることも確認した。さらに、水酸化ナトリウム溶液中の許容される金属濃度としては、50ppb以下であればウェーハ上の金属汚染もそれほど大とならないことが確認できたが、20ppb以下であればさらに好ましく、10ppb以下であれば最も好ましいことも確認した。

【0049】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明のアルカリ溶液の純化方法によれば、アルカリ溶液中の金属イオン（ニッケル、鉄、銅等）が簡単な操作によって低コストで大幅に低減される利点がある。また、本発明の半導体ウェーハのエッチング方法によれば、金属イオン濃度の低下したアルカリ溶液によるエッチングを行なうことにより半導体ウェーハのエッチングによる金属汚染量が大幅に低減され、ウェーハ品質の劣化もなく、半導体デバイスの特性の劣化もなくするという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1における多結晶シリコン投入後の経過時間と水酸化ナトリウム溶液中の鉄イオン濃度及びニッケルイオン濃度の関係を示すグラフである。

【図2】実施例2における単結晶シリコン投入後の経過時間と水酸化ナトリウム溶液中の鉄イオン濃度及びニッケルイオン濃度の関係を示すグラフである。

【図3】実施例3における多結晶シリコンの溶解量と水酸化ナトリウム溶液中のニッケルイオン濃度の関係を示

すグラフである。

【図4】実施例4におけるシリカ溶解前後における水酸化ナトリウム溶液中の鉄イオン濃度及びニッケルイオン濃度の関係を示すグラフである。

【図5】実施例5におけるシリケート添加濃度と水酸化ナトリウム溶液中のニッケルイオン濃度の関係を示すグラフである。

【図6】実施例6における水素ガスの吹き込みと水酸化ナトリウム溶液中の鉄イオン濃度及びニッケルイオン濃度の関係を示すグラフである。

【図7】実施例7における多結晶シリコンによって純化した水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合のウェーハ上のニッケル濃度を純化しない水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合とともに示すグラフである。

【図8】実施例8における単結晶シリコンによって純化した水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合のウェーハ上のニッケル濃度を純化しない水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合とともに示すグラフである。

【図9】実施例9におけるシリカによって純化した水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合のウェーハ上のニッケル濃度を純化しない水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合とともに示すグラフである。

【図10】実施例10におけるシリケートによって純化した水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合のウェーハ上のニッケル濃度を純化しない水酸化ナトリウム溶液によってエッチングした場合とともに示すグラフである。

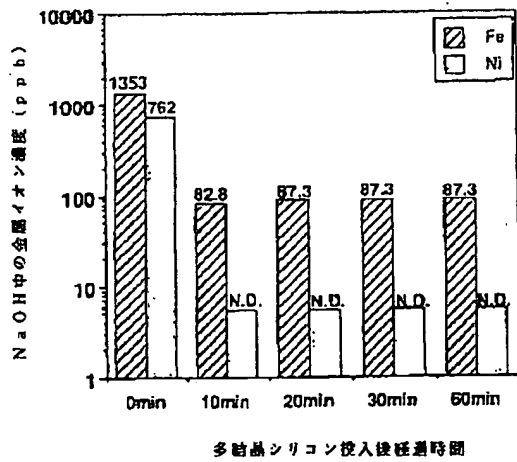
【図11】実施例11におけるイオン交換樹脂による水酸化ナトリウム溶液の高純度化において、水酸化ナトリウム溶液の循環時間と水酸化ナトリウム溶液中の鉄イオン、ニッケルイオンの関係を示すグラフである。

【図12】実施例12におけるアルカリエッチングされたウェーハ上のニッケル濃度と水酸化ナトリウム溶液中のニッケルイオン濃度との関係を示すグラフである。

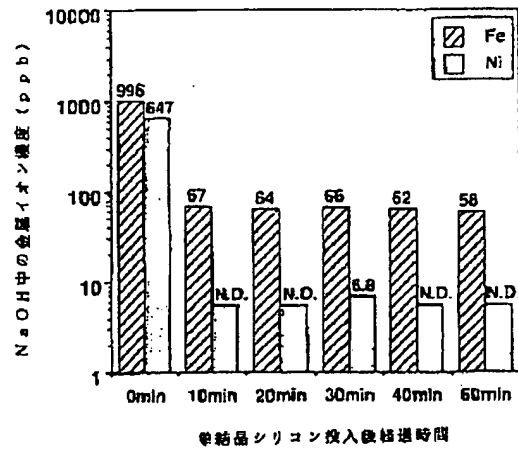
【図13】実施例12におけるアルカリエッチングされたウェーハ上の銅濃度と水酸化ナトリウム溶液中の銅イオン濃度との関係を示すグラフである。

【図14】実施例12におけるアルカリエッチングされたウェーハ上の鉄濃度と水酸化ナトリウム溶液中の鉄イオン濃度との関係を示すグラフである。

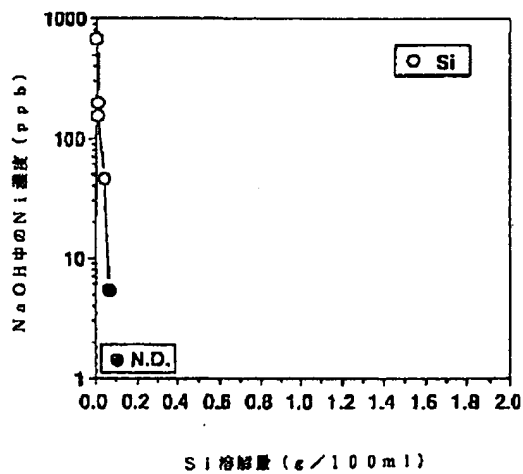
【図1】



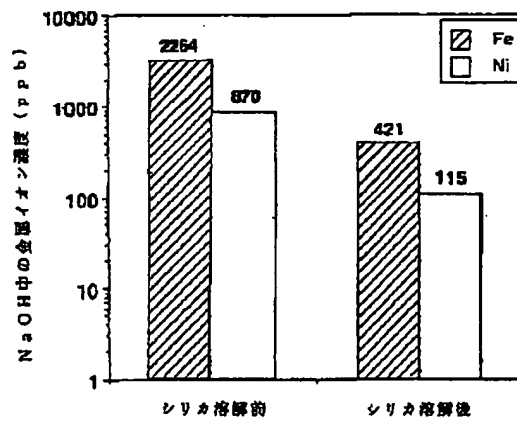
【図2】



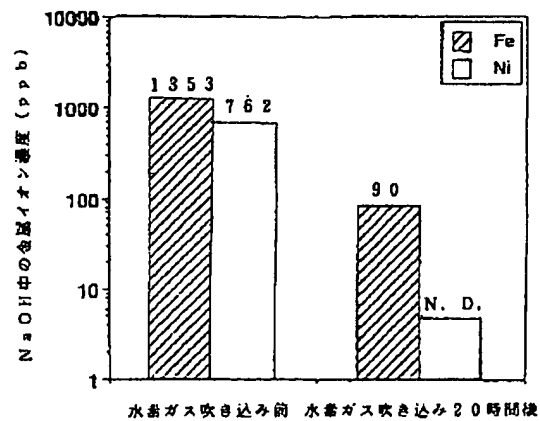
【図3】



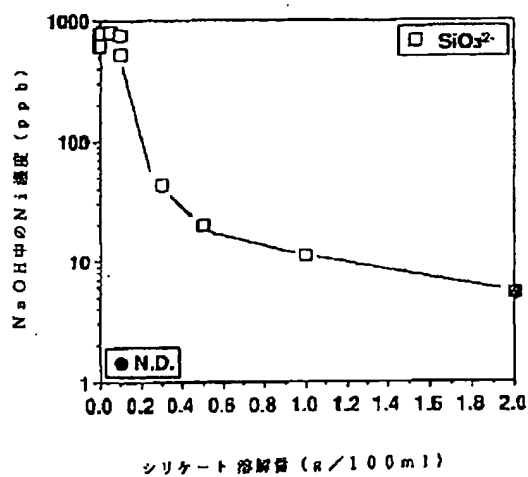
【図4】



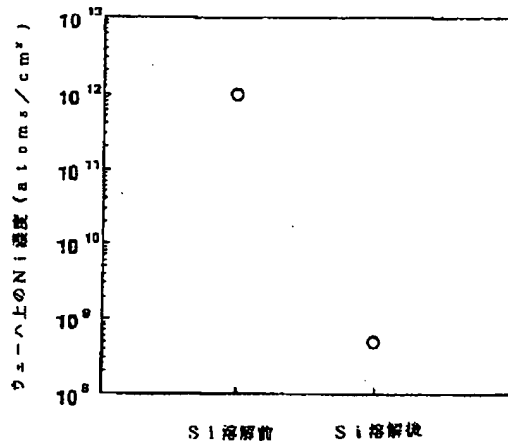
【図6】



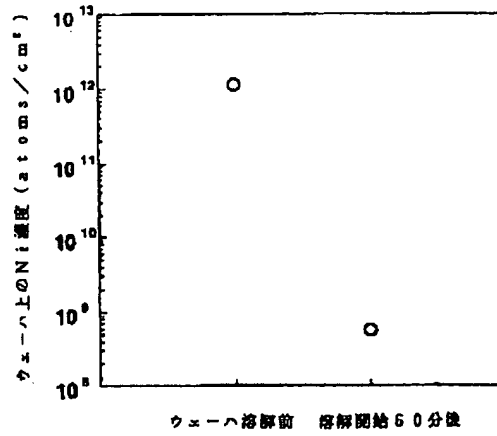
【図5】



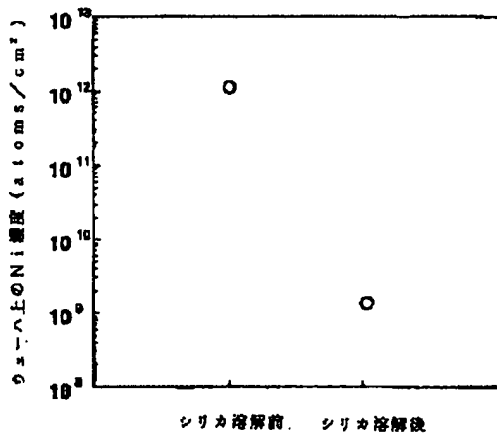
【図7】



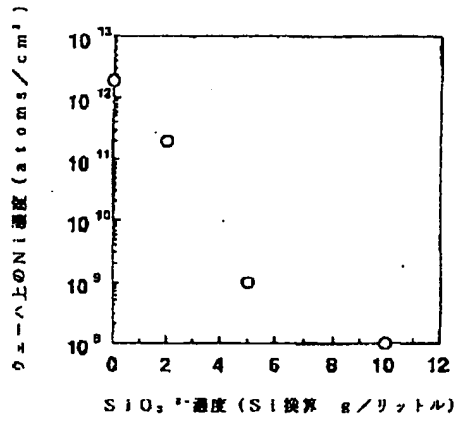
【図8】



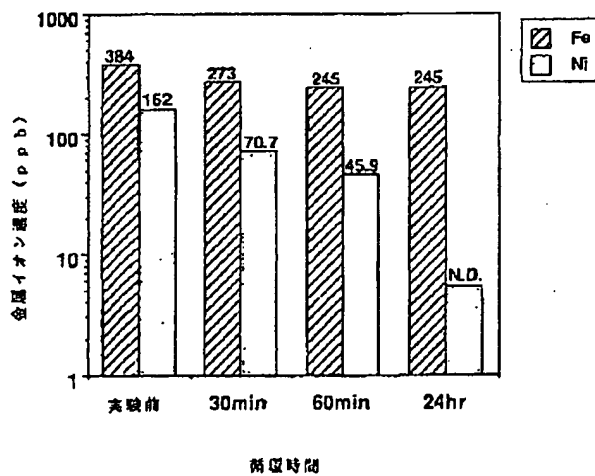
【図9】



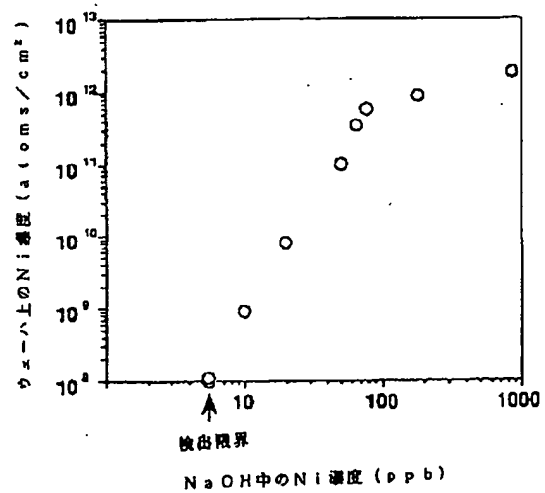
【図10】



【図11】

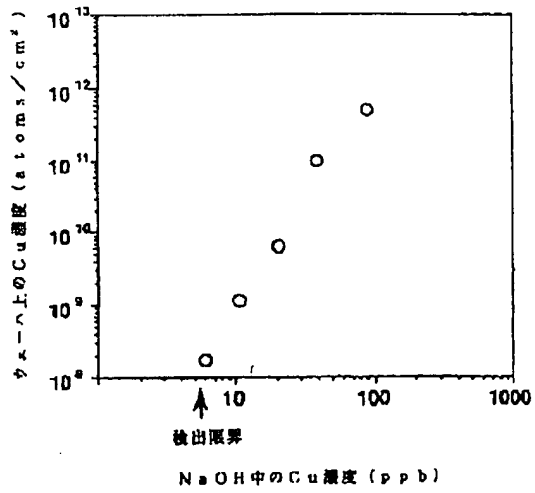


【図12】

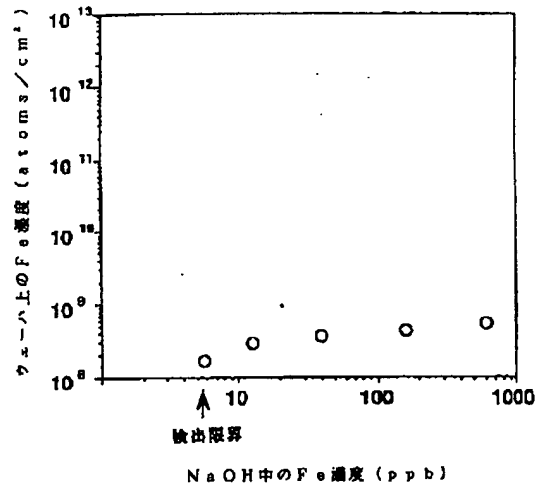




【図13】



【図14】



フロントページの続き

(72)発明者 味戸 利夫  
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内

(72)発明者 工藤 秀雄  
 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
 150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
 研究所内